

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10012925  
PUBLICATION DATE : 16-01-98

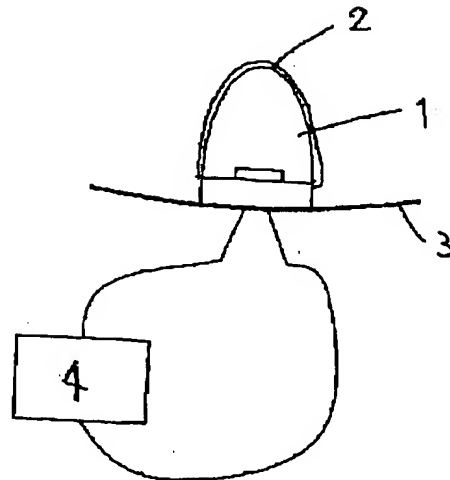
APPLICATION DATE : 21-06-96  
APPLICATION NUMBER : 08162025

APPLICANT : SATO SUSUMU;

INVENTOR : SATO YUICHI;

INT.CL. : H01L 33/00

TITLE : LIGHT-EMITTING DIODE WITH  
PHOSPHOR



**ABSTRACT :** PROBLEM TO BE SOLVED: To enable emission of fluorescent lights of various colors using a single type of light-emitting diode, by causing a phosphor to absorb a light emitted by a light-emitting diode which emits an ultraviolet light or a near ultraviolet light and to convert the absorbed light to a visible light.

**SOLUTION:** A phosphor film 2 which absorbs an ultraviolet light or a near ultraviolet light and emits a visible fluorescent light is applied onto a light-emitting diode 1 which emits an ultraviolet light or a near ultraviolet light, thus constituting a light-emitting diode with a phosphor. As the light-emitting diode which emits an ultraviolet light or a near ultraviolet light, a light-emitting diode made of pn junction of a GaInN semiconductor may be used. This light-emitting diode normally emits a light of blue color. However, by causing a pulse-like large current to flow through the light-emitting diode, it may be used as the light-emitting diode which emits an ultraviolet light or a near ultraviolet light. By providing a reflection board 3 on which an Al thin film is bonded by vacuum evaporation, the light emission efficiency of the phosphor may be improved approximately 15%.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-12925

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月16日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

H 0 1 L 33/00

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 33/00

技術表示箇所

F

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-162025  
(22) 出願日 平成8年(1996) 6月21日

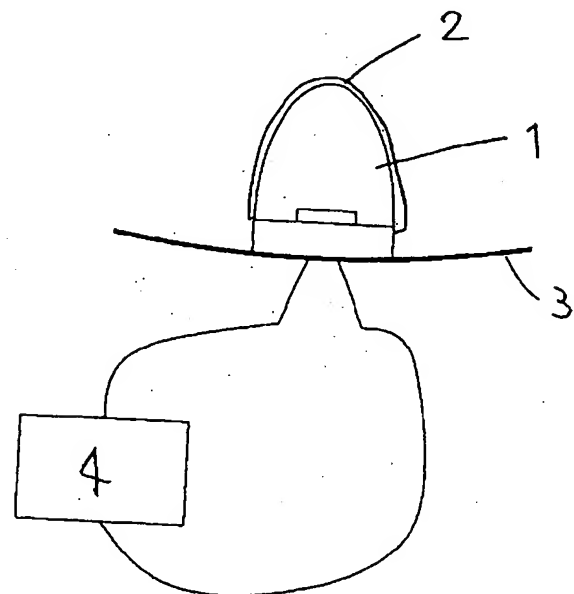
(71) 出願人 391035038  
佐藤 進  
秋田県秋田市広面字樋の下29番の3  
(72) 発明者 佐藤 進  
秋田県秋田市広面字樋の下29番の3  
(72) 発明者 佐藤祐一  
秋田県秋田市新屋日吉町19番の1

(54) 【発明の名称】 蛍光体付き発光ダイオード

(57) 【要約】

【目的】 紫外光もしくは近紫外光を発する発光ダイオードと種々の色彩の蛍光を発する蛍光体とを複合化することで、単一種類の発光ダイオードで多彩な色彩の発光を行うことができる発光ダイオードを提供する。

【構成】 紫外光もしくは近紫外光を発する発光ダイオード1に、発光ダイオードからの発光を吸収して可視の蛍光を発する蛍光体2を付けることで様々な色彩の蛍光を発する発光ダイオードを構成する。蛍光体2に光散乱効果をもたせ、又発光ダイオードに反射板3を設けることで蛍光からの発光効率が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外光もしくは近紫外光を発する発光ダイオードと蛍光体とからなり、前記発光ダイオードが発する光を蛍光体が吸収し可視光に変換することを特徴とする蛍光体付き発光ダイオード。

【請求項2】 請求項1記載の蛍光体付き発光ダイオードにおいて、蛍光体が光散乱効果を有することを特徴とする蛍光体付き発光ダイオード。

【請求項3】 請求項1又は2記載の蛍光体付き発光ダイオードにおいて、蛍光体が発する蛍光を反射する機能を有することを特徴とする蛍光体付き発光ダイオード。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の蛍光体付き発光ダイオードにおいて、異なる色彩の蛍光を発する蛍光体を付けた発光ダイオードを複数個集積し、同一の電源電圧により駆動することを特徴とする蛍光体付き発光ダイオード。

【請求項5】 請求項1、2又は3記載の蛍光体付き発光ダイオードにおいて、異なる色彩の蛍光を発する蛍光体を混合もしくは積層することを特徴とする蛍光体付き発光ダイオード。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は紫外光もしくは近紫外光を発する発光ダイオードと蛍光体を複合化することで種々の色彩の蛍光を出力する発光ダイオードに係わり、同一の駆動電圧により異なる発光色の表示を行う発光素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、広く実用されている発光ダイオードは、半導体のpn接合において順方向に加えられた電圧による少数キャリアの注入と、多数キャリアとの再結合又は発光中心への遷移等により光エネルギーの放出に至る発光遷移を利用したものである。この発光ダイオードの発光色すなわち発光波長は、一般に発光ダイオードを構成する半導体材料によって異なり、主として半導体材料における禁制体幅に依存する。すなわち、異なる色彩の蛍光を得るためには、その発光波長に対応する異なる禁制体幅を持つ半導体材料を用いて接合を構成することが必要とされる。たとえば、赤色の光を発する発光ダイオードはガリウム砒素とアルミニウム砒素の混晶であるガリウムアルミニウム砒素(GaAlAs)が、緑色の光を発する発光ダイオードはガリウムリン(GaP)が、又青色の光を発する発光ダイオードはセレン化亜鉛(ZnSe)又は窒化ガリウムと窒化インジウムの混晶である窒化ガリウムインジウム(GaInN)などが使われている。一方、薄膜を積層した構造の素子に電圧を加えて発光を得る薄膜エレクトロルミネセンス素子において、青色の光を発するエレクトロルミネセンス素子にこの発光を吸収して緑もしくは赤色等の蛍光を発する物質を積層することで、波長が異なる発光を得るという波

長変換の機能を持つ素子(Proceedings of the 15th International Display Research Conference, S11-2, p.269)が報告されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の半導体材料によるpn接合から成る発光ダイオードにおいて、異なる色彩の蛍光を出力する発光ダイオードを製造するためには異なる半導体材料を用いなければならない。又、それぞれの半導体材料により発光ダイオードの製造法や製造条件が異なり、更に基板となる結晶などもそれぞれ異なるため、それぞれ発光波長が異なる多数の発光ダイオードを同一の基板上に集積化することは困難である。又、半導体のpn接合から成る発光ダイオードにおいて、電圧を加えた時に電流が流れて発光が始まるしきい電圧は拡散電位と呼ばれる接合の障壁によって決まることが知られているが、この拡散電位は半導体材料の禁制体幅に依存し、禁制体幅が大きい半導体から成るダイオードではしきい電圧も高くなることも知られている。つまり、一般に赤色の発光ダイオードよりも緑色の発光ダイオードの方が駆動電圧が高くなり、青色の発光ダイオードでは更に高い駆動電圧が必要となる。したがって、仮に同一の基板上に発光の色彩が異なる多数の発光ダイオードを集積することができた場合でも、同一の電源電圧によりそれぞれの発光波長が異なる素子を選択して発光させることは難しく、又マトリクス駆動等を行うことも困難である。更に、上記の薄膜エレクトロルミネセンス素子は発光ダイオードに比べて一般に駆動電圧が高く、発光の輝度が低いという難点があり、高輝度で明るい発光素子を構成することは難しく、又高効率で紫外光を発するエレクトロルミネセンス素子の作製も難しいので紫外光励起により高輝度のフルカラーの蛍光を発するディスプレイを構成することは難しい。この発明は、上記従来の問題点を解決しようというもので、紫外光又は近紫外光を発する発光ダイオードと種々の色彩の蛍光を発する蛍光体とを組み合わせるという方法により、単一種類の発光ダイオードを用いて多彩な色彩の蛍光を発することができる発光素子を構成し、又同一の駆動電圧で種々の色彩の蛍光が得られる発光ダイオードを提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、

(1) 紫外光もしくは近紫外光を発する発光ダイオードと蛍光体とからなり、前記発光ダイオードが発する光を蛍光体が吸収し可視光に変換することを特徴とする

(2) 請求項1記載の蛍光体付き発光ダイオードにおいて、蛍光体が光散乱効果を有することを特徴とする

(3) 請求項1又は2記載の蛍光体付き発光ダイオードにおいて、蛍光体が発する蛍光を反射する機能を有することを特徴とする

(4) 請求項1、2又は3記載の蛍光体付き発光ダイオードにおいて、異なる色彩の蛍光を発する蛍光体を付けた発光ダイオードを複数個集積し、同一の電源電圧により駆動することを特徴とする

(5) 請求項1、2又は3記載の蛍光体付き発光ダイオードにおいて、異なる色彩の蛍光を発する蛍光体を混合もしくは積層することを特徴とするようにしたものである。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】本発明の蛍光体付き発光ダイオードを実現するためには、例えば次のようにすればよい。図1に示すように、本発明に使用される紫外光もしくは近紫外光を発する発光ダイオード1に紫外光もしくは近紫外光を吸収して可視の蛍光を発する蛍光体膜2を塗布して蛍光体付き発光ダイオードを構成する。なお、本発明に使用される紫外光もしくは近紫外光を発する発光ダイオードとしては、日亜化学工業株式会社製のGaInN系半導体のpn接合から成るNLPB500発光ダイオード等が挙げられる。なお、NLPB500発光ダイオードは通常青色を発する発光ダイオードであるが、パルス状の大電流を流すことで紫外光及び近紫外光を発する発光ダイオードとして使用することができる。たとえば、パルス幅が10マイクロ秒でパルスの繰り返し周波数が1キロヘルツで駆動した場合の発光スペクトルは図2に示すようになり、ピーク電流が800mAで駆動したときに最大の紫外光成分の出力が得られる。本発明に使用される蛍光体としては、ZnS:Ag(青色)、ZnS:CuAl(緑色)、ZnCdS:Ag(赤色)等の無機化合物から成る粉末蛍光体をポリビニルアルコール水溶液に分散し、蒸発固化したものが挙げられる。又、液体シンチレーション用試薬として用いられる有機物であるBOQP、PBBO、BisMSB、BBO-T、POPOP等(以上、青色)、DPOT(緑色)、希土類キレート化合物であるTB(EDTA)(SSA)(緑色)及びEuTTA(赤色)等を例えばメチルメタクリレートに溶解し重合固化しポリメチルメタクリレート(PMMA)としたもの等が挙げられる。図3にこれらの有機系の蛍光体に紫外光を照射したときの発光スペクトルを示す。又、これらの蛍光体を図1に示すように前記発光ダイオードに塗布するか、又は蛍光体をガラス等に塗布して発光ダイオードに隣接して配置することで、発光ダイオードからの紫外光もしくは近紫外光を蛍光体が吸収して各々の蛍光体に特徴的な色彩の可視の蛍光が発せられる。蛍光体自身で光散乱効果を有している無機化合物から成る蛍光体か、又は蛍光体中に光散乱効果を有する媒質を分散したものを使用すると、励起用の紫外光もしくは近紫外光が蛍光体中で散乱されることで効率よく蛍光を得ることができ、又蛍光体から発する蛍光が散乱されるため視角依存性が均質となるという利点がある。この場合には光散乱効果に最適の値があ

り、過度の光散乱効果があると全体の効率が低下することになる。更に、図1で蛍光体から発せられる蛍光を前方に反射するような特性を持つ反射鏡3を使用すると、見かけの蛍光の発光強度が強まり、全体として発光の効率が改善されることになる。

#### 【0006】

【作用】本発明によれば、それぞれの発光波長に対応する禁制帯幅をもつ半導体材料を用いて作製したpn接合から成る発光ダイオードの代わりに、紫外光又は近紫外光を発する発光ダイオードと種々の色彩の蛍光を発する蛍光体とを組み合わせるという方法により、単一種類の発光ダイオードを用いるだけで多彩な色彩の蛍光を発する発光ダイオードを構成することができ、又同一の駆動電圧で種々の色彩の蛍光が得られる発光ダイオードを集積することが可能となる。

#### 【0007】

【実施例】次に本発明の実施例について図を参照しながら説明する。

実施例1 図1に示すように、GaInN半導体のpn接合から成るNLPB500発光ダイオード1にZnS:Ag蛍光体粉末を重量比で1対4の割合でポリビニルアルコールの10%水溶液に分散した溶液を塗布し、乾燥して薄膜状の蛍光体膜のコーティングを行う。同様に、ZnS:CuAl蛍光体又はZnCdS:Ag蛍光体粉末をそれぞれ重量比で1対4の割合でポリビニルアルコールの10%水溶液に分散して塗布することで、それぞれ緑色又は赤色の蛍光を発する発光ダイオードが構成される。これらの蛍光体を塗布したNLPB500発光ダイオードにピーク電流が800mAでパルス幅が10マイクロ秒のパルス電流で駆動した場合の、それぞれの発光スペクトルを図4に示す。それぞれ青色、緑色、赤色の蛍光を発する発光ダイオードが構成された。

実施例2 ZnS:Ag蛍光体粉末、ZnS:CuAl蛍光体粉末、及びZnCdS:Ag蛍光体粉末をそれぞれ重量比で1対1対2の割合で混合した蛍光体粉末を、同様に重量比で1対4の割合でポリビニルアルコールの10%水溶液に分散した溶液をNLPB500発光ダイオードに塗布し、乾燥して薄膜状のコーティングを行い、ピーク電流が800mAでパルス幅が10マイクロ秒のパルス電流で駆動することで、赤色、緑色、青色の三原色が混合した白色の蛍光を発する発光ダイオードが構成される。実施例1及び実施例2に示したこれらの蛍光体付き発光ダイオードから発する青色、緑色、赤色、及び白色の蛍光発光の色度座標を図5に示した。緑色の蛍光発光の純度がやや悪いが、NTSC色度座標に近い発光が得られていることが分かる。なお、これらの無機蛍光体のポリビニルアルコール分散溶液から作製した蛍光体膜は、蛍光体粉末が分散した状態となっており光散乱効果が働いているため、広い視角依存性を持つ発光が得られた。

実施例3 シンチレーション用の色素であるBBOT、DPOT、それに希土類キレート化合物であるEuTTAを重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリルを添加したメチルメタクリレートにそれぞれ1乃至3重量%溶解し、それぞれ重合させる。重合が始まり粘性が高くなった溶液をNLPB500発光ダイオードに塗布して更に重合固化してポリメチルメタクリレートとすると、透明な蛍光体膜ができる。この蛍光体膜をつけた発光ダイオードに同様にピーク電流が800mAでパルス幅が10マイクロ秒のパルス電流で駆動すると、それぞれ図3に示した蛍光スペクトルに類似したスペクトルの青色、緑色、赤色の蛍光を発する発光ダイオードが構成された。又、メチルメタクリレートに酸化チタン粉末や酸化亜鉛粉末を分散して重合固化することで、光散乱効果をもつ蛍光体とすることができ、一様で高効率の蛍光体を得られた。

実施例4 図1に示した蛍光体付き発光ダイオードにおいて、3で示した反射板として真空蒸着法によりアルミニウム薄膜を付けた反射板を設けることで、蛍光体からの発光を効率よく前方に反射することができ、蛍光体からの発光効率を見掛け上15%程度改善することができた。

上記実施例は、発光ダイオードに直接蛍光体膜をコーティングした場合について示したが、これら実施例の他に種々の構成を行うことができる。例えば、ZnS:Ag蛍光体粉末、又はZnS:CuAl蛍光体粉末、又はZnCdS:Ag蛍光体粉末をそれぞれ単独で、又重量比で1対1対2の割合で混合した蛍光体粉末を、同様に重量比で1対4の割合でポリビニルアルコールの10%水溶液に分散した溶液をスピンコート法によりガラス基板上に薄膜化し、この蛍光体膜をつけたガラス基板をNLPB500発光ダイオードに隣接して配置することで、点光源状に発光する発光ダイオードからの発光よりもずっと広い面積に渡って一様に蛍光を発する素子を構成することができた。更に、赤色、緑色、青色各々の蛍光を発する蛍光体をつけたNLPB500発光ダイオードをマトリクス状に配置して、順に電流パルスを加えて駆動することでフルカラーディスプレイを構成することも容易である。又、発光ダイオードにおいて発光部となる半導体チップに直接蛍光体膜を付けることもでき、又有機化合物から成る蛍光体を溶解したポリメチルメタクリレート等のポリマーをドーム状もしくはレンズ状に付ける

こともできる。なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の主旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から除外するものではない。

#### 【0008】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の蛍光体付き発光ダイオードによれば、蛍光体の種類を変えることで紫外光もしくは近紫外光を発する単一種類の発光ダイオードにより多彩な色彩の蛍光を発する発光ダイオードとすることができ、又異なる色彩を持つ発光ダイオードを多数集積するために、異なる製造技術や製造条件を取らなければならないという必要がなくなる。更に、それぞれ異なる色彩を発する発光ダイオードは異なる電圧で駆動しなければならないという、従来の発光ダイオードを駆動する場合に問題点があったが、この難点も本発明によると同一の電源電圧により駆動できるので解消される。又、蛍光体膜を用いて大面積化することも極めて容易にできるので経済的である等、これまでの発光ダイオード製造における種々の障害や問題点を解消することができるという、卓越した効果を発揮することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示す蛍光体付き発光ダイオードの模式図である。

【図2】本発明の紫外光もしくは近紫外光を発するNLPB500発光ダイオードをパルス駆動した場合の発光スペクトルである。

【図3】本発明で用いた有機シンチレーション用有機蛍光体及び希土類キレート化合物蛍光体の蛍光スペクトルである。

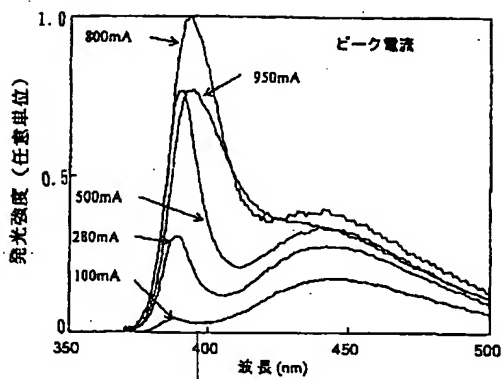
【図4】本発明の第1実施例を示す無機蛍光体膜を付けたNLPB500発光ダイオードをパルス駆動した場合の発光スペクトルである。

【図5】本発明の第1実施例及び第2実施例に示した三原色及び白色の蛍光発光の色度座標である。ここで、R、G、BはそれぞれNTSCでの赤色、緑色、青色の色度座標を示す。

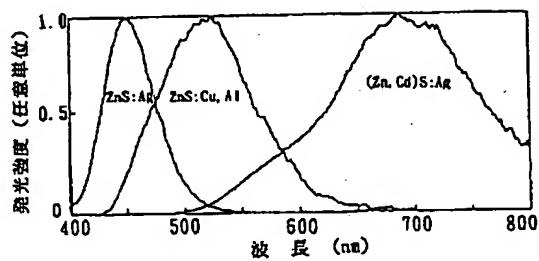
#### 【符号の説明】

- 1 紫外光もしくは近紫外光を発する発光ダイオード
- 2 蛍光体
- 3 反射板
- 4 駆動電源

【図2】



【図4】



【図5】

